مهندسی متالورژی و مواد

https://jmme.um.ac.ir/



انحلال آندی سوپرآلیاژ پایه نیکل مستعمل U-500 در محیط سولفاتی برای بازیابی نیکل، کبالت و کروم*

سید رضا باقرزاده قاضی[۱] مهدی اجاقی ایلخچی[۲] احد صمدی[۳]

DOI: 10.22067/jmme.2022.77146.1056

چکیده سوپرآلیاژ U-500 یک سوپرآلیاژ پایه نیکل است که علاوه بر نیکل مقادیر قابل‌توجهی کبالت و کروم دارد. با توجه به ارزش اقتصادی و استراتژیک این فلزات، بازیابی آنها از سوپرآلیاژهای مستعمل از اهمیت به‌سزایی برخوردار است. روش هیدرومتالورژی یک روش اقتصادی و مؤثر برای بازیابی فلزات با ارزش (نظیر نیکل، کبالت و کروم) از قراضه‌های سوپرآلیاژها محسوب می‌شود. بر این اساس، رفتار انحلال عناصر نیکل، کبالت و کروم موجود در قراضه سوپرآلیاژ U-500 به روش الکترولیچینگ، و تأثیر پارامترهای مختلف عملیات شامل غلظت اسید سولفوریک، ولتاژ، دما، هم زدن و فاصله الکترودها بر انحلال عناصر مذکور بررسی شده است. نتایج حاکی از آن است که با افزایش غلظت اسید سولفوریک در الکترولیت، ولتاژ اعمالی و دما، انحلال بهتری صورت می‌گیرد. همچنین کم شدن فاصله آند و کاتد سبب بهبود واکنش حل شدن می‌گردد ولی هم زدن الکترولیت تأثیر قابل‌توجهی در افزایش انحلال آندی سوپرآلیاژ ندارد. با مقایسه نتایج، شرایط بهینه الکترولیچینگ سوپرآلیاژ U-500 در الکترولیت اسید سولفوریک، غلظت اسید ۱۲۵ گرم بر لیتر، ولتاژ اعمالی ٤ ولت، سرعت هم زدن ۳۰۰ دور بر دقیقه و فاصله آند تا کاتد ۳ سانتی‌متر بدون کنترل دما تعیین شد. به‌طوری‌که در این شرایط حدود ۷۵٪ نیکل، ۸٤٪ کبالت و ٦۷٪ کروم موجود در سوپرآلیاژ در مدت ۲۵ دقیقه به طور آندی حل شدند.

واژه‌های کلیدی بازیافت، سوپرآلیاژ U-500، هیدرومتالورژی، انحلال آندی، نیکل، کبالت، کروم.

Anodic Dissolution of Used Nickel-Base Superalloy U-500 in Sulfate Media for Recycling of Ni, Co and Cr

S. R. Bagherzadeh Ghazi M. Ojaghi-Ilkhchi A. Samadi

Abstract *U-500 is a nickel-based superalloy which has significant amounts of some precious elements such as cobalt and chromium. Due to the economic and strategic value of these metals, their recovery from the used superalloys is of great importance. Hydrometallurgy is an economical and effective method for recovering these valuable metals from the superalloy scraps. So in this investigation, the dissolution behavior of nickel, cobalt and chromium elements from the used U-500 superalloy in the electro leaching process as well as the effect of different process parameters (such as: sulfuric acid concentration, applied voltage, process temperature, stirring and cathode-anode distance) on the dissolution of these elements are studied in details. The results show clearly that by increasing the concentration of sulfuric acid in the electrolyte, the applied voltage, and temperature, as well as decreasing the cathode-anode distance, the anodic dissolution of the superalloy U-500 is improved. Electrolyte stirring has no significant effect on increasing the anodic dissolution of the superalloy. The optimum conditions for the anodic dissolution of superalloy U-500 in sulfuric acid electrolyte was determined as acid concentration of 125 g/L, applied voltage of 4 V, stirring speed of 300 rpm, and cathode-anode distance of 3 cm without temperature control (starting with ambient temperature as the initial temperature). Under these conditions, about 75% nickel, 84% cobalt and 67% chromium were anodically dissolved during 25 minutes.*

Key Words: Recycling, U-500 superalloy, Hydrometallurgy, Anodic dissolution, Nickel, Cobalt, Chromium.

* تاریخ دریافت مقاله ۱۴۰۱/۳/۲۲ و تاریخ پذیرش آن ۱۴۰۱/۷/۳۰ می‌باشد.

(۱) دانش آموخته کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی سهند، تبریز، ایران.
(۲) نویسندهٔ مسئول، دانشیار، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی سهند، تبریز، ایران.
(۳) دانشیار، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی سهند، تبریز، ایران.

Email: m_ojaghi@sut.ac.ir

مقدمه

سوپرآلیاژها، آلیاژهای پیشرفته‌ای هستند که در شرایط دمای بالا نظیر اجزای توربین‌های گازی، موتورهای هواپیماها، راکت‌ها، تجهیزات عملیات حرارتی و مبدل‌های حرارتی مورد استفاده قرار می‌گیرند. با توجه به اینکه این آلیاژها حاوی مقادیر زیادی عناصر با ارزش از قبیل نیکل، کبالت و کروم هستند، می‌توانند منبع بازیابی بسیاری از این نوع فلزات باشند. چندین روش برای بازیافت قراضه‌های سوپرآلیاژها وجود دارد که به‌طور کلی به سه دسته پیرومتالورژی، هیدرومتالورژی، ترکیب هیدروپیرومتالورژی تقسیم می‌شوند [1]. روش هیدرومتالورژی به عنوان یک روش مؤثر در بازیابی فلزات با ارزش از سوپرآلیاژها محسوب می‌شود که شامل لیچینگ در محیط سولفاتی و کلریدی و نیز الکترولیچینگ (حل‌سازی آندی) می‌شود. استفاده از لیچینگ به تراشه‌ها یا سوپرآلیاژهای خرد شده با روش‌های پیرومتالورژی محدود می‌شود. هال (Hall) [2] فرایندی را برای حل‌کردن قراضه‌ها درون محلول حاوی اسید سولفوریک ارائه کرد. بروکس (Brooks) و همکارانش [3] فرایندی را پیشنهاد دادند که در آن سوپرآلیاژها درون محلول اسید هیدروکلریک حل می‌شوند. تحقیقی در مقیاس آزمایشگاهی برای بازیابی متالورژیکی فلزات از ضایعات تراشکاری سوپرآلیاژها با استفاده از لیچینگ دو مرحله‌ای با $HCl-Cl_2$ توسط ردن (Redden) و همکارانش [4] گزارش شده است. پژوهشگران دریافتند که بیش از ۹۸ درصد نیکل، آهن، منگنز و کبالت همراه با ۷۹/۸ درصد کروم وارد محلول لیچینگ می‌شود، درحالی‌که ۹۹/۷ درصد تنگستن به صورت رسوبات اسید تنگستیک بازیابی می‌شود. در تحقیقی که توسط شن (Shen) و همکارانش [5] برای بازیابی قراضه آلیاژی با ترکیب شیمیایی Cr ۱۸٪– Fe ۲۹٪– Ni ۱۳٪– Co ۴۰٪ (درصد وزنی) انجام شده، ضمن لیچینگ ۲۰۰ گرم قراضه آلیاژ در ۲ لیتر اسید هیدروکلریک ٦ مولار به مدت ۳ ساعت در دمای ۹۵ درجه سانتی‌گراد ٦۲ ٪ کبالت، ۹٦ ٪ نیکل، ۹۹ ٪ آهن، ۷۸ ٪ کروم و ۹۸٪ مس از قراضه استخراج و وارد فاز آبی شده است.

نقاشیان و حلالی [6,7] با انحلال آندی سوپرآلیاژ پایه نیکل Inconel 617 در محلول تیزاب سلطانی رقیق شده و نیز محلول اسید سولفوریک و اسید هیدروکلریک نشان دادند که با افزایش غلظت الکترولیت روند حل‌سازی بهبود می‌یابد و ترکیب محلول اسید سولفوریک و اسید هیدروکلریک دارای قدرت انحلال بیشتری نسبت به تک‌تک این اسیدها است. آنها علاوه بر این نشان دادند که با افزایش ولتاژ به شکل قابل توجهی حل‌سازی افزایش می‌یابد و می‌توان با استفاده از غلظت‌های پایین‌تر محلول در ولتاژ بالاتر به نتایج مطلوب دست یافت. به سبب گرمازا بودن واکنش، افزایش دمای اولیه بر حل‌سازی اثر معکوس دارد. همچنین اعمال تلاطم به دلیل کاهش غلظت یون‌ها در نزدیک الکترودها، سبب بالا رفتن نرخ حل‌سازی می‌شود. قندچی [8] با انحلال آندی سوپرآلیاژ پایه کبالت FSX-414در اسید هیدروکلریک ۰/۱M در دمای حدود ۴۰ ^{o}C نشان داد که پس از ۱ ساعت انحلال آندی با بازده جریان ۸۲٪، محلولی با غلظت Ni =۱۱۷۵ mg/L، Co = ۵۰۰۰ mg/L و Cr =۲۲۲۵ mg/L به دست می‌آید. مقایسه نسبت عناصر Ni/Cr، Co/Niو Co/Cr در سوپرآلیاژ و محلول حاصل از انحلال آندی نشان می‌دهد که نیکل تمایل به انحلال بیشتری نسبت به کبالت و کروم؛ و کبالت نیز تمایل به انحلال بیشتری نسبت به کروم از خود نشان می‌دهد.

پالانت (Palant) و همکارانش [9,10] ضمن مطالعه انحلال آندی سوپرآلیاژ پایه نیکل ZhS-32 توربین‌های مستعمل در محلول‌های آبی H_2SO_4 (٤٤–۲۰۰ گرم بر لیتر) یا HNO_3 (٤۷–۲۵۷ گرم بر لیتر) در شرایط بدون عمل هم زدن و دمای ۳۵–۳۰ درجه سانتی‌گراد تأثیر نوع جریان الکتریکی را در انحلال آلیاژ بررسی کردند و نشان دادند که نرخ انحلال آندی آلیاژ در جریان متناوب با فرکانس سینوسی نیم‌دوره‌ای صنعتی نامتقارن حداکثر بوده و در صورت استفاده از جریان متناوب متقارن به شدت کاهش می‌یابد.

بر این اساس در مقاله حاضر ضمن بررسی رفتار انحلال عناصر نیکل، کبالت و کروم موجود در سوپرآلیاژ مستعمل پایه نیکل U-500 در فرایند الکترولیچینگ در الکترولیت اسید سولفوریک، تأثیر پارامترهای عملیات شامل غلظت اسید، ولتاژ، دما، تلاطم و فاصله آند و کاتد بر انحلال این عناصر و مصرف انرژی مورد مطالعه قرار گرفته است.

مواد و روش تحقیق

به منظور بررسی رفتار انحلال آندی سوپرآلیاژ U-500، ابتدا منحنی پلاریزاسیون در محلول اسید سولفوریک رسم شد. سپس با استفاده از منحنی پلاریزاسیون و پژوهش‌های پیشین تأثیر پارامترهای مختلف بر میزان انحلال عناصر نیکل، کبالت و کروم موجود در این سوپرآلیاژ در فرایند انحلال آندی مورد بررسی قرار گرفت.

جدول ۱ ترکیب شیمیایی سوپرآلیاژ U-500 طبق نتایج اسپکترومتری نشری بر حسب درصد وزنی

Ni	Si	Mn	Cr	Mo	Cu	Fe	Co	Ti	Al	Nb
پایه	۰/۰۲	۰/۰۱	۱۸/٦۲	۳/۵۷	۰/۰۱	۰/۳۰	۱۷/۱۸	۲/۸۳	۲/۵۰	۰/۲٤
W	C	P	S	Sn	Zr	V				
<۰/۰۱	۰/۰۹	۰/۰۰۵	<۰/۰۰۳	<۰/۰۰۵	۰/۰۲	۰/۰۲				

آماده‌سازی نمونه‌ها

نمونه‌هایی از یک پره توربین مستعمل از جنس سوپرآلیاژ U-500 با ترکیب شیمیایی مندرج در جدول (۱) در ابعاد 2×1 cm² به عنوان الکترود آند و از ورق فولاد زنگ‌نزن ۳۱٦ به ضخامت ۱ mm در ابعاد 3×2 cm² به عنوان الکترود کاتدی برش داده شد و بعد از سنباده‌زنی و ایجاد سطوح صاف با قرار دادن سیم مفتولی مسی در پشت نمونه‌ها، سطح آند و کاتد توسط پوشش پلاستیکی پوشانده شد تا فقط از آندها سطحی با ابعاد cm² ۰/۸×۱ (۱×۱ cm² در مورد آند آزمون پلاریزاسیون) و کاتدها سطحی با ابعاد ۱/۸×۲/٦ cm² در معرض الکترولیت قرار بگیرد.

آزمون پلاریزاسیون سوپرآلیاژ U-500

برای انجام آزمون پلاریزاسیون ۱۰۰ mL محلول اسید سولفوریک با غلظت ۱۵۰ g/L درون یک بشر ۲۵۰ mL ریخته شد و سوپرآلیاژ U-500 به عنوان الکترود کاری، الکترود کالومل اشباع (SCE) به عنوان الکترود شاهد و الکترود پلاتینی به عنوان الکترود مخالف مورد استفاده قرار گرفت. نمونه مورد آزمایش قبل از آزمون پلاریزاسیون، به مدت ۲۵ دقیقه در محلول الکترولیت غوطه‌ور شد تا به پتانسیل تعادلی خود برسد. پتانسیل مدار باز (Open Circuit Potential (OCP)) توسط دستگاه پتانسیواستات اندازه‌گیری شد. بعد از اندازه‌گیری پتانسیل مدار باز، آزمون پلاریزاسیون نمونه در محدوده mV ۲۵۰- تا ۲۰۰۰+ mV نسبت به پتانسیل مدار باز با سرعت روبش ۱ mV/s انجام شد و تغییرات جریان توسط یک رایانه متصل به دستگاه پتانسیواستات ثبت و منحنی پلاریزاسیون با استفاده از داده‌های ذخیره شده توسط نرم‌افزار Microsoft Excel رسم شد.

نحوه انجام آزمایش‌های انحلال آندی

در آزمایش‌های مربوط به انحلال آندی، سوپرآلیاژ U-500 به عنوان الکترود آند و فولاد زنگ‌نزن به عنوان الکترود کاتد مورد استفاده قرار گرفت. مقدار ٦۰mL محلول اسید سولفوریک با غلظت مشخص درون یک بشر ۱۰۰mL ریخته شد و روی هم‌زن مغناطیسی قرار داده شد. پس از تثبیت موقعیت آند و کاتد و غوطه‌ور شدن آنها در الکترولیت و برقراری اتصالات الکترودها و تنظیم سرعت هم‌زن در مقدار معین، با اعمال ولتاژ مشخص بین آند و کاتد، جریان الکتریکی برقرار شد و سوپرآلیاژ به مدت ۲۵ دقیقه تحت فرایند انحلال آندی قرار گرفت. انحلال آندی در دمای محیط شروع شد و هر ۵ دقیقه یک بار دمای الکترولیت و نیز جریان عبوری اندازه‌گیری و ثبت شد. مقادیر پارامترهای متغیر در جدول (۲) ارائه شده است.

جدول ۲ پارامترهای مورد بررسی در آزمایش‌های انحلال آندی

پارامتر	مقدار
غلظت اسید سولفوریک (g/L)	۷۵، ۱۰۰، ۱۲۵ و ۱۵۰
ولتاژ (V)	۳، ٤ و ۵
سرعت هم زدن (rpm)	۰، ۳۰۰ و ٦۰۰
فاصله آند و کاتد (cm)	۲، ۳ و ٤

در پایان هر آزمایش پس از قطع جریان، آند و کاتد از الکترولیت خارج شده و بعد از آب‌کشی و خشک کردن، الکترودها توزین شدند و مقدار کاهش وزن آند در اثر انحلال آندی محاسبه شد. الکترولیت نیز به مدت ۲٤ ساعت ساکن نگه داشته شد تا ذرات ریز حل نشده (لجن آندی) ته‌نشین شوند. سپس نمونه‌ای از محلول، برای تعیین غلظت نیکل، کبالت و کروم تحت آنالیز جذب اتمی قرار گرفت و بر اساس نتایج جذب اتمی درصد انحلال هر یک از عناصر (میزان عنصر حل شده نسبت به کل عنصر جدا شده از آند شامل ماده حل شده و ماده ته‌نشین شده) طبق رابطه (۱) [11] محاسبه شد:

$$\text{درصد انحلال} = \frac{\text{حجم محلول}(L) \times \text{غلظت عنصر در محلول}\left(\frac{g}{L}\right)}{\text{کاهش وزن آند}(g) \times \text{درصد وزنی عنصر در سوپرآلیاژ}} \times 100$$

(۱)

ذرات لجن آندی پس از ته‌نشینی، چند بار آب‌کشی شد و نهایتاً در شیشه ساعت در دمای ٦٠ درجه سانتی‌گراد خشک شد و وزن ذرات خشک اندازه‌گیری شد. از اختلاف وزن ذرات لجن آندی و کاهش وزن آند، جرم ماده حل شده محاسبه شد.

در هر آزمایش جرم تئوری ماده حل‌شده (m_{th}) بر حسب گرم با استفاده از قانون فارادی طبق رابطه (۲) [12] محاسبه شد:

$$m_{th} = \sum\left(\frac{M_i\ X_i}{Z_i}\right)\frac{It}{F} \qquad (۲)$$

که در آن، I جریان الکتریکی عبوری متوسط بر حسب آمپر (محاسبه شده بر اساس جریان الکتریکی ثبت شده در طول آزمایش)، t زمان عبور جریان بر حسب ساعت، i عناصر نیکل، کبالت، کروم، مولیبدن و آهن، X کسر مولی عناصر، M جرم مولی عناصر بر حسب گرم بر مول، F عدد فارادی (٢٦/٨ آمپر ساعت) و Z ظرفیت الکتریکی عناصر است.

سپس بازده جریان آندی (□) با استفاده از رابطه (۳) [12] محاسبه شد:

$$\eta = \frac{m_p}{m_{th}} \qquad (۳)$$

که در آن، m_p جرم واقعی ماده حل شده بر حسب گرم است.

چگالی جریان آندی متوسط (j) بر حسب آمپر بر سانتی‌متر مربع نیز طبق رابطه (٤) [12] محاسبه شد:

$$j = \frac{I}{A} \qquad (٤)$$

که در آن، A مساحت سطح آند بر حسب سانتی‌متر مربع است.

نرخ انحلال آند (r) نیز بر حسب گرم بر آمپر ساعت سانتی‌متر مربع با استفاده از رابطه (۵) [10] محاسبه شد.

$$r = \frac{m_p}{I.t.\ A} \qquad (۵)$$

برای محاسبه مصرف انرژی به ازای انحلال یک گرم از آلیاژ (Q) از رابطه (٦) [12] استفاده شد:

$$Q = \frac{VF}{\left(\Sigma(\frac{M_i\ X_i}{Z_i})\right).\ \square} \qquad (٦)$$

که در آن، Q مصرف انرژی بر حسب وات ساعت و V ولتاژ اعمالی بر حسب ولت است.

در شرایط بهینه انحلال آندی پس از جداسازی ذرات لجن آندی از محلول، این ذرات وزن شده و به منظور تعیین ترکیب شیمیایی لجن آندی، در دمای محیط در محلول اسید سولفوریک با غلظت ۱۵۰g/L به طور کامل حل شد. محلول حاصل از انحلال آندی و نیز محلول حاصل از انحلال ذرات لجن آندی توسط روش پلاسمای جفت شده القایی (ICP) تحت آنالیز شیمیایی قرار گرفت. با استفاده از نتایج آنالیز ICP نحوه توزیع عناصر بین الکترولیت حاصل و ذرات جامد حل نشده بر اساس موازنه جرم محاسبه شد. ذرات لجن آندی حاصل از همه آزمایش‌ها، تحت آنالیز اندازه ذرات لیزری و نیز پراش سنجی اشعه ایکس (XRD) به منظور تعیین نوع فاز ذرات، قرار گرفت. آنالیز XRD تحت تابش Cu kα با طول موج ۱/٥٤٠ آنگستروم، در محدوده ۱۰ تا ۱۲۰ درجه، با گام زاویه‌ای ۰/۰۲ درجه و گام زمانی ۱ ثانیه انجام شد. از نرم‌افزار ایکس پرت (X´Pert High Score) نیز برای تحلیل طیف‌های حاصل از XRD استفاده شد.

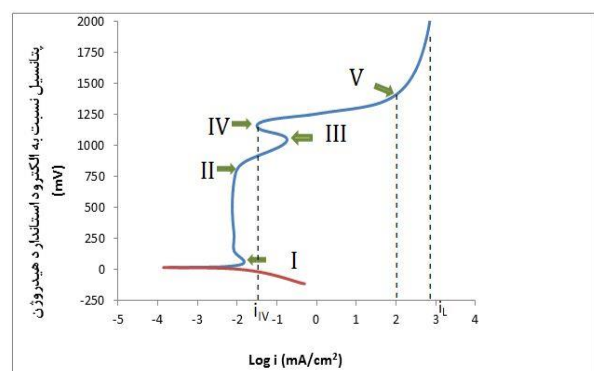
همچنین به منظور بررسی امکان انحلال شیمیایی سوپرآلیاژ، یک نمونه با سطح و ابعاد برابر با نمونه‌های آندی تهیه و توزین شد و درون محلول اسید سولفوریک با غلظت ۱۲۵ g/L در دمای محیط و بدون تلاطم و بدون اتصال به منبع تغذیه غوطه-ور شد. پس از ٤ ساعت، نمونه سوپرآلیاژ از محلول خارج شد و پس از آب‌کشی و خشک کردن، توزین شد. هیچ تغییری در وزن نمونه و رنگ محلول مشاهده نشد. لذا می‌توان نتیجه گرفت که این سوپرآلیاژ در محلول اسید سولفوریک به صورت شیمیایی حل نمی‌شود.

نتایج و بحث

منحنی پلاریزاسیون سوپرآلیاژ U-500

منحنی پلاریزاسیون نمونه سوپرآلیاژ پایه نیکل U-500 در الکترولیت اسید سولفوریک با غلظت ۱۵۰ گرم بر لیتر در شکل (۱) نشان داده شده است. طبق این منحنی این سوپرآلیاژ در الکترولیت مذکور در ولتاژ ٦٠/۳۳۵ میلی‌ولت (نقطه I) نسبت به الکترود استاندارد هیدروژن رویین می‌شود که احتمالاً به دلیل تشکیل اکسید آلومینیوم می‌باشد. با افزایش ولتاژ به ۷٥۰ میلی‌ولت (نقطه II) فرارویین شدن با شکسته شدن لایه رویین اتفاق می‌افتد و آلیاژ مجدداً حل می‌شود اما با رسیدن ولتاژ به ۱۰٥۰ میلی‌ولت (نقطه III)، کاهش چگالی جریان با افزایش

پتانسیل مشاهده می‌شود که نشان دهنده تشکیل لایه رویین (احتمالاً لایه اکسید کروم) می‌باشد. این کاهش چگالی جریان تا پتانسیل حدود ۱۱۵۸ میلی‌ولت (نقطه VI) ادامه پیدا می‌کند و بعد از آن چگالی جریان با افزایش پتانسیل، به آرامی از ۰/۰۳ میلی‌آمپر بر سانتی‌متر مربع (i_{IV}) تا حدود ۱۰۰ میلی‌آمپر بر سانتی‌متر مربع در پتانسیل ۱۴۰۰ میلی‌ولت (نقطه V) افزایش می‌یابد. در پتانسیل‌های مثبت‌تر از ۱۴۰۰ میلی‌ولت، شیب افزایش چگالی جریان تندتر می‌شود و به نظر می‌رسد چگالی جریان به مقدار حدی ۱۰۰۰ میلی‌آمپر بر سانتی‌متر مربع (i_L) میل می‌کند. لذا پیش‌بینی می‌شود برای انحلال سوپرآلیاژ با نرخ قابل توجه لازم است پتانسیل مثبت‌تر از ۱۴۰۰ میلی‌ولت باشد.



شکل ۱ منحنی پلاریزاسیون نمونه سوپرآلیاژ U-500 در الکترولیت اسید سولفوریک ۱۵۰ گرم بر لیتر

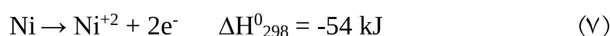
تأثیر غلظت الکترولیت بر انحلال آندی

یکی از مهم‌ترین پارامترهای مؤثر بر حل‌سازی آندی، غلظت الکترولیت است. برای بررسی اثر غلظت الکترولیت آزمایش‌های انحلال آندی با استفاده از اسید سولفوریک در غلظت‌های مختلف و در ولتاژ ٤V، سرعت تلاطم ۳۰۰ دور بر دقیقه، فاصله آند تا کاتد ۳ سانتی‌متر به مدت ۲۵ دقیقه در دمای اولیه ٤۰°C (محیط) انجام شدند. با برقراری جریان، نمونه‌ها به سرعت وارد واکنش شده و حل شدن به شکل کاملاً مشهودی با جدا شدن اجزای آند آغاز گردید. رنگ شفاف الکترولیت با گذشت زمان به سبز روشن و نهایتاً سبز تیره مایل به سیاه تغییر یافت. رنگ سبز بیانگر حضور یون نیکل در محلول است و تیرگی رنگ محلول الکترولیت مربوط به ذرات جامد معلق سیاه رنگ حل نشده (فاز γ'، کاربیدهای اولیه و کاربیدهای ثانویه) در الکترولیت است. تأثیر غلظت اسید سولفوریک بر مقدار ماده حل شده از آند، بازده جریان آندی، نرخ انحلال، چگالی جریان آندی، مصرف انرژی و درصد انحلال عناصر نیکل، کبالت و کروم در نمودارهای شکل (۲) ارائه شده است.

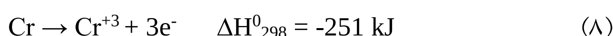
با توجه به نمودارهای (۲- الف) و (۲-ب) ملاحظه می‌شود که با بالا رفتن غلظت اسید سولفوریک، مقدار ماده حل شده از آند و نیز بازده جریان آندی افزایش یافته است به‌طوری‌که در غلظت ۱۵۰ گرم بر لیتر بازده جریان آندی به ۹٦/۲ درصد رسیده است. این رفتار می‌تواند به افزایش غلظت H^+ و در نتیجه افزایش رسانایی الکترولیت با افزایش غلظت اسید سولفورریک نسبت داده شود. همچنین با افزایش غلظت H^+ شرایط انجام نیم‌واکنش کاتدی (تصاعد هیدروژن) بهبود پیدا می‌کند و به تبع آن نیم واکنش‌های آندی (انحلال عناصر) نیز تسریع می‌شوند. در واقع با افزایش غلظت اسید، غلظت یون H^+ در محلول بالاتر می‌رود و در نتیجه قدرت اسید برای اکسید کردن نیکل فلزی و عناصر دیگر مانند کروم و کبالت به یون آنها بیشتر می‌شود. به این ترتیب واکنش‌های اکسایش بیشتری در زمان مشخص انجام می‌گیرند. لذا به نظر می‌رسد در غلظت‌های بالاتر اسید، زمان کوتاه‌تری برای حل شدن کامل آند نیاز باشد. با وجود این، استفاده از محلول‌های غلیظ چندان مناسب به نظر نمی‌رسد، زیرا با بالا رفتن غلظت علاوه بر افزایش هزینه اسید، میزان خورنده بودن محلول بیشتر شده و خطرات جانبی کار نیز افزایش می‌یابد. از طرفی طبق نمودارهای (۲- ج) و (۲-د) بیشترین نرخ انحلال و چگالی جریان آندی که شاخص‌های نرخ انجام واکنش‌های انحلال هستند، در غلظت اسید سولفوریک ۱۲۵ گرم بر لیتر به دست می‌آید. چگالی جریان آندی در این غلظت ۱/۹۵ آمپر بر سانتی‌متر مربع می‌باشد که به دلیل وجود تلاطم در این آزمایش‌ها نسبت به چگالی جریان آندی حدی (۱ آمپر بر سانتی‌متر مربع) مشاهده شده در منحنی پلاریزاسیون شکل (۱) بیشتر است، زیرا تلاطم با کاهش ضخامت لایه نفوذی باعث افزایش چگالی جریان آندی حدی می‌شود. از نظر مصرف انرژی الکتریکی به ازای انحلال یک گرم سوپر آلیاژ (شکل ۲- ه) نیز کمترین مقدار مصرف انرژی به بالاترین غلظت مورد مطالعه (۱۵۰ گرم بر لیتر) مربوط می‌شود. بنابراین با در نظر گرفتن همه نکات مورد اشاره به نظر می‌رسد که غلظت اسید ۱۲۵ گرم بر لیتر برای عملیات الکترولیچینگ سوپرآلیاژ U-500 مورد مطالعه مقدار بهینه‌ای باشد، زیرا بیشترین سرعت انحلال آندی این سوپرآلیاژ در این غلظت اتفاق می‌افتد و در عین حال از نظر بازده جریان و

مصرف انرژی اختلاف معنی‌داری با غلظت اسید ۱۵۰ گرم بر لیتر ندارد. ضمن اینکه هزینه اسید مصرفی هم در آن نسبت به غلظت ۱۵۰ گرم بر لیتر کمتر است.

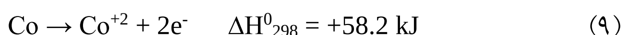
شکل (۳) تغییرات دما با زمان را در طول انحلال آندی با استفاده از الکترولیت اسید سولفوریک با غلظت‌های مختلف نشان می‌دهد. ملاحظه می‌شود که در همه غلظت‌های مورد مطالعه به دلیل مقاومت الکترولیت در برابر عبور جریان الکتریکی و نیز انجام واکنش‌های انحلال (۷ تا ۹)، دمای الکترولیت شروع به افزایش کرده و بیشترین دمای نهایی برای غلظت الکترولیت ۱۲۵ گرم بر لیتر ثبت شده است. لازم به توضیح است که به واسطه افزایش دما، رسانایی الکترولیت و ضریب نفوذ و سرعت حرکت یون‌ها نیز افزایش یافته و منجر به بهبود سینتیک حل‌سازی می‌شود. از آنجایی که طبق قانون ژول گرمای حاصل از مقاومت الکترولیت با مقدار مقاومت الکترولیت و توان دوم شدت جریان الکتریکی متناسب است، لذا تأثیر جریان بر افزایش دما بیشتر از مقاومت الکترولیت خواهد بود و با توجه به مقدار بیشینه جریان در غلظت ۱۲۵ گرم بر لیتر (شکل ۲– د) افزایش دمای بیشتر هم در این غلظت الکترولیت اتفاق افتاده است.



$Ni \rightarrow Ni^{+2} + 2e^- \quad \Delta H^0_{298} = -54\ kJ$ (۷)

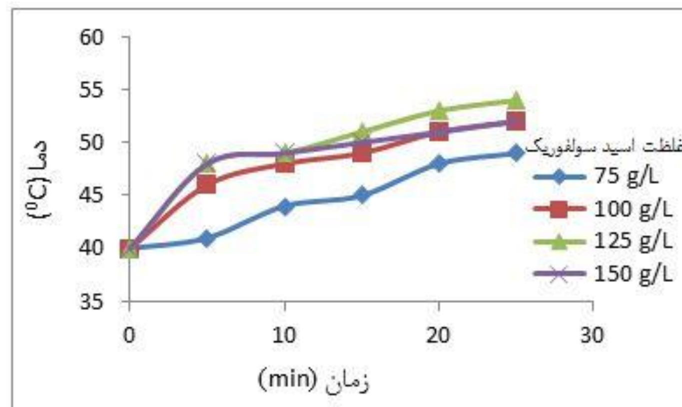


$Cr \rightarrow Cr^{+3} + 3e^- \quad \Delta H^0_{298} = -251\ kJ$ (۸)



$Co \rightarrow Co^{+2} + 2e^- \quad \Delta H^0_{298} = +58.2\ kJ$ (۹)

شکل ۲ (الف) تغییرات جرم ماده حل شده از آند، (ب) بازده جریان آندی، (ج) نرخ انحلال آندی، (د) چگالی جریان آندی، (ه) مصرف انرژی و (و) درصد انحلال Ni، Co و Cr موجود در سوپرآلیاژ U-500 بر حسب غلظت اسید سولفوریک در الکترولیت در ولتاژ ٤V، سرعت تلاطم ۳۰۰ دور بر دقیقه، فاصله آند تا کاتد ۳ سانتیمتر به مدت ۲۵ دقیقه در دمای اولیه ٤۰°C



شکل ۳ تغییرات دمای الکترولیت با زمان عملیات انحلال آندی U-500 در غلظت‌های مختلف اسید سولفوریک

بررسی تغییرات درصد انحلال عناصر در نمودار (۲– و) نیز نشان می‌دهد که در غلظت‌های الکترولیت ۱۲۵ و ۱۵۰ گرم بر لیتر، درصد انحلال کروم کمتر از نیکل و کبالت است. این رفتار را می‌توان به توزیع متفاوت این عناصر در فازهای مختلف ریزساختاری سوپرآلیاژ U-500 مرتبط دانست. در واقع کبالت به صورت محلول جامد در نیکل زمینه (فاز γ) حضور دارد و همراه آن حل می‌شود ولی کروم در سوپرآلیاژ کاربید نامحلول تشکیل می‌دهد [13]. کم بودن درصد انحلال نیکل نسبت به کروم در غلظت‌های ۷۵ و ۱۰۰ گرم بر لیتر می‌تواند به اختلاف پتانسیل الکتروشیمیایی این عناصر (جدول ۳) و نجیب بودن نیکل در مقایسه با کروم مربوط شود. پایین بودن درصد انحلال نیکل نسبت به کبالت در همه غلظت‌های مورد بررسی نیز می‌تواند به دلیل حضور بخشی از نیکل در فاز γ' نامحلول [13] نسبت داده شود. با توجه به افزایش جزئی درصد انحلال کبالت و کروم و کاهش جزئی درصد انحلال نیکل با افزایش غلظت الکترولیت از ۱۲۵ به ۱۵۰ گرم بر لیتر و عدم امکان انحلال انتخابی قابل قبول در غلظت‌های مطالعه شده، الکترولیز در غلظت ۱۲۵ گرم بر لیتر منجر به بهترین نتیجه از نظر انحلال همزمان سه عنصر نیکل، کبالت و کروم به ترتیب به میزان ۷۵/۱٪، ۸۴/۳٪ و ۶۶/۷٪ شده است.

جدول ۳ پتانسیل‌های الکتروشیمیایی استاندارد Ni، Co و Cr [8]

پتانسیل الکتروشیمیایی استاندارد (V)	واکنش احیایی
-۰/۲۸	$Co^{+2} + 2e^- = Co$
-۰/۲۵	$Ni^{+2} + 2e^- = Ni$
-۰/۷۴	$Cr^{+3} + 3e^- = Cr$

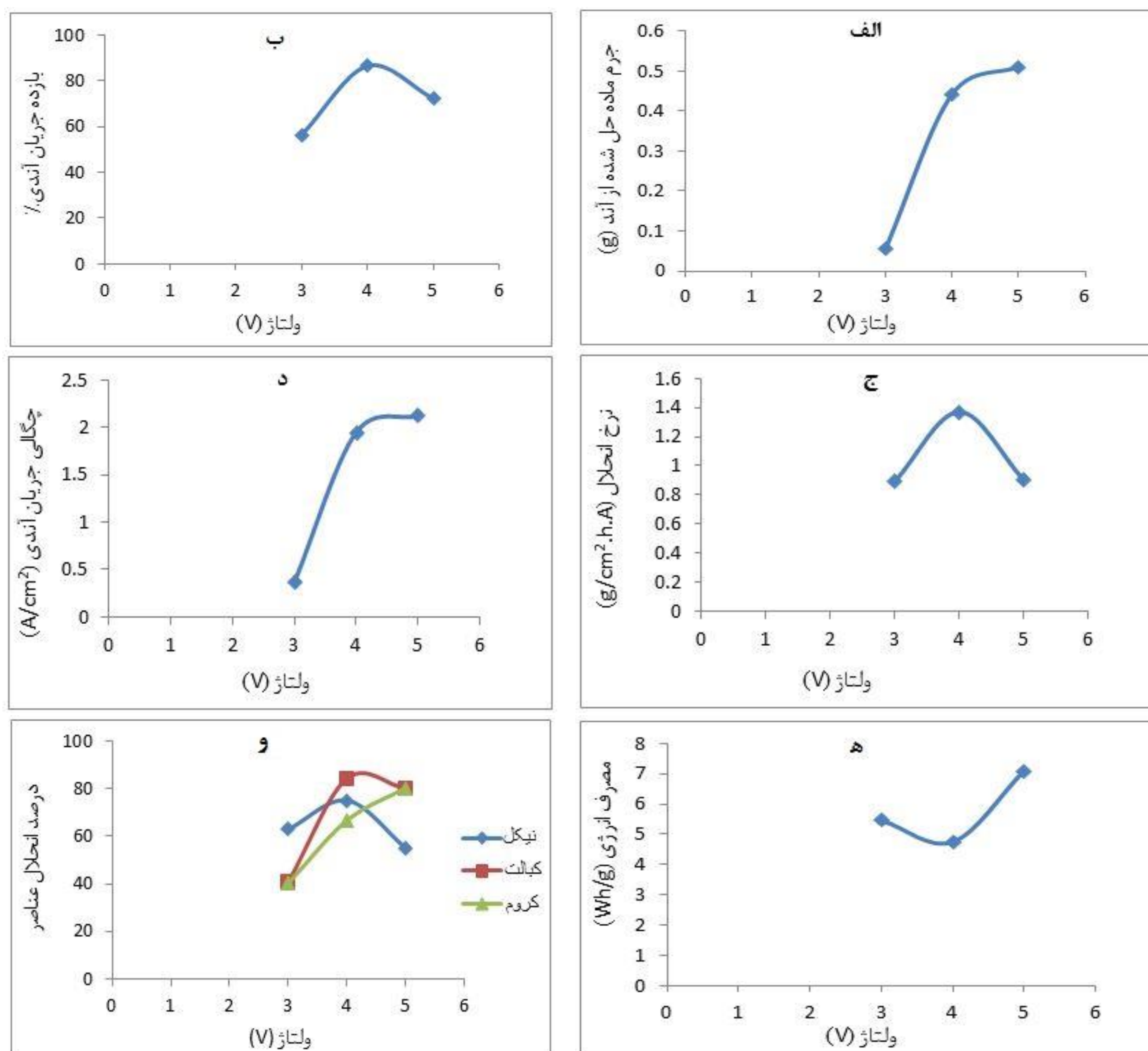
تأثیر مقدار ولتاژ اعمالی بر انحلال آندی

برای بررسی اثر ولتاژ فرایند الکترولیچینگ، آزمایش انحلال آندی تحت سه ولتاژ (۳، ۴ و ۵ ولت) در الکترولیت با غلظت اسید سولفوریک ۱۲۵ g/L، سرعت تلاطم ۳۰۰ دور بر دقیقه و فاصله آند تا کاتد ۳ سانتی‌متر به مدت ۲۵ دقیقه در دمای اولیه محیط (۴۰°C) انجام شد و نتایج در شکل (۴) ارائه شده است.

در نمودار (۴– الف) مشاهده می‌شود که با افزایش ولتاژ از ۳ به ۴ ولت، جرم ماده حل شده از آند هم به شکل چشم‌گیری افزایش یافته هرچند شیب این روند در افزایش ولتاژ از ۴ به ۵ ولت کمتر شده است. طبق قانون فارادی (رابطه ۲)، میزان جرم ماده‌ای که به یون تبدیل می‌شود مستقیماً به جریان الکتریسیته‌ای که از محلول می‌گذرد، بستگی دارد. از این رو با افزایش ولتاژ و در نتیجه افزایش جریان، مقدار ماده‌ای که وارد محلول می‌گردد، بیشتر می‌شود. حین واکنش حل شدن، فلز موجود در آند به صورت یون وارد محلول الکترولیت می‌شود. نیروی محرکه ترمودینامیکی انجام این واکنش وابسته به اختلاف پتانسیلی است که بین آند و کاتد اعمال می‌شود و با افزایش ولتاژ، تمایل به انجام واکنش بیشتر می‌شود. از سوی دیگر، طبق نمودار (۴–ب) با افزایش ولتاژ از ۴ به ۵ ولت، بازده جریان آندی از ۹۰/۸٪ به ۷۵/۹٪ کاهش یافته است یعنی با اینکه افزایش ولتاژ و در نتیجه افزایش جریان الکتریکی عبوری طبق قانون فارادی منجر به انحلال بیشتر آند شده است، اما بخشی از این افزایش جریان الکترون‌ها صرف واکنش‌های الکتروشیمیایی انحلال آند نشده و در واکنش‌های جانبی مصرف شده است.

نمودارهای (۴– ج) و (۴–د)) نشان می‌دهند که بیشترین نرخ انحلال آند در ولتاژ ۴ ولت و بیشترین چگالی جریان در

ولتاژ ۵ ولت حاصل می‌شود. کاهش نرخ انحلال در ولتاژ ۵ ولت با وجود افزایش مقدار ماده حل شده، ناشی از افزایش جریان با بالا رفتن ولتاژ است که در نمودار (۴- د) هم مشهود است. به عبارت دیگر افزایش مقدار کاهش وزن در ولتاژ ۵ ولت متناسب با میزان افزایش جریان نبوده است و این خود مؤید آن است که بخشی از جریان برای مواردی غیر از واکنش‌های انحلال مصرف شده و در نتیجه منجر به کاهش بازده جریان شده است. طبق نمودار (۴- ه) مصرف انرژی به ازای انحلال یک گرم سوپرآلیاژ در ولتاژ ۴ ولت به کمترین مقدار خود رسیده و با افزایش ولتاژ به ۵ ولت افزایش یافته که نشانگر تلف شدن انرژی الکتریکی به صورت گرما یا واکنش-های جانبی است. در کل می‌توان گفت که انحلال آندی سوپرآلیاژ U-500 با اعمال ولتاژ ۴ ولت از نظر بازده جریان، سرعت انحلال و مصرف انرژی نتیجه بهتری را به دنبال دارد. نتیجه محاسبات درصد انحلال عناصر (نمودار ۴- و) نیز نشان می‌دهد که بیشترین درصد انحلال نیکل و کبالت در ولتاژ ۴ ولت و برای کروم در ولتاژ ۵ ولت به دست می‌آید.

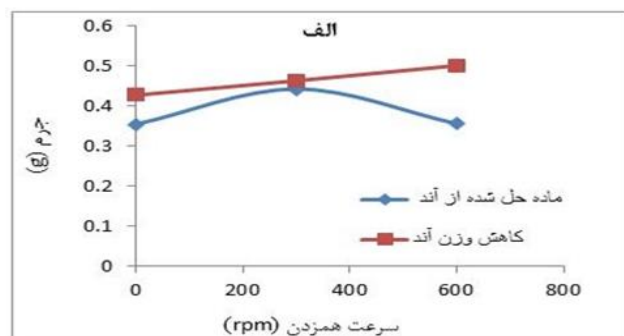


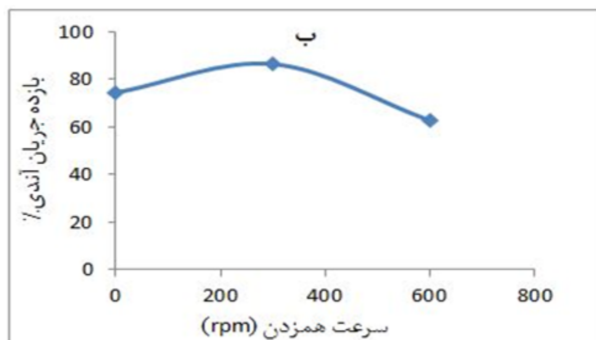
شکل ٤ (الف) تغییرات جرم ماده حل شده از آند، (ب) بازده جریان آندی، (ج) نرخ انحلال آند، (د) چگالی جریان آندی، (ه) مصرف انرژی و (و) درصد انحلال Ni، Co و Cr موجود در سوپرآلیاژ U-500، با ولتاژ اعمالی در عملیات الکترولیچینگ در الکترولیت با غلظت اسید سولفوریک ۱۲۵ g/L، سرعت تلاطم ۳۰۰ دور بر دقیقه و فاصله آند تا کاتد ۳ سانتیمتر به مدت ۲۵ دقیقه در دمای اولیه ۴۰°C

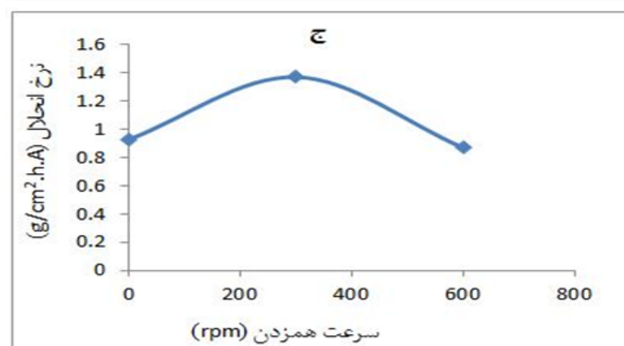
تأثیر تلاطم بر انحلال آندی

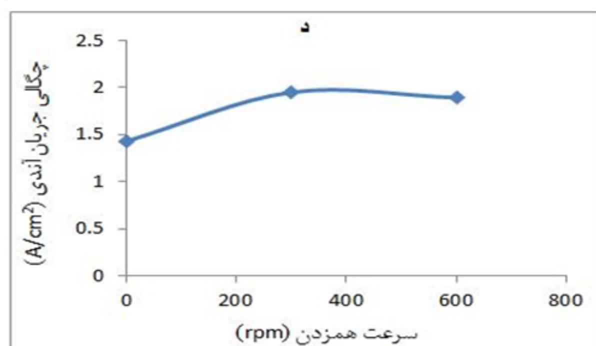
برای بررسی اثر تلاطم بر حل‌سازی آندی سوپرآلیاژ U-500، آزمایش‌ها در غلظت اسید سولفوریک ۱۲۵ g/L، ولتاژ ٤V و فاصله آند تا کاتد ۳ سانتی‌متر به مدت ۲۵ دقیقه در دمای اولیه محیط و در سه سرعت هم‌زدن (۰، ۳۰۰، ٦۰۰ دور بر دقیقه) انجام شد. نتایج حاصل در نمودارهای شکل (۵) آورده شده‌اند.

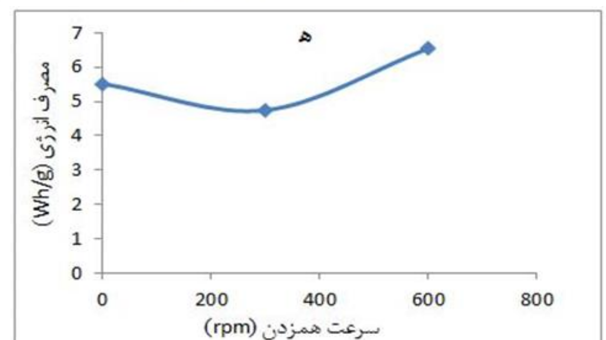
طبق نمودار (۵- الف) با افزایش سرعت هم‌زدن مقدار کاهش وزن آند بیشتر شده اما جرم ماده حل شده از آند در محلول الکترولیت با اعمال تلاطم ۳۰۰ دور بر دقیقه نسبت به حالت عدم ایجاد تلاطم افزایش یافته ولی در ادامه با افزایش سرعت هم‌زدن به ٦۰۰ دور بر دقیقه مجدداً کاهش یافته است. در واقع با اعمال تلاطم ٦۰۰ دور بر دقیقه در الکترولیت، ذرات لجن آندی بیشتری از آند جدا شده و منجر به کاهش وزن بیشتر آند شده است بدون اینکه انحلال افزایش یابد. دلیل این امر می‌تواند کنده شدن ذرات سست از سطح آند و در نتیجه قطع اتصال الکتریکی آنها در اثر تلاطم شدید الکترولیت باشد. افزایش جرم ذرات لجن آندی از ۰/۰۲۰۷ گرم در سرعت ۳۰۰ دور بر دقیقه به ۰/۱٤۵۳گرم در ٦۰۰ دور بر دقیقه مؤید این مطلب است. زمانی که تلاطم وجود ندارد، کاتیون‌ها به صورت ناهمگن و در نواحی نزدیک آند تجمع می‌کنند و به این ترتیب اکتیویته یونها در محلول به طور موضعی افزایش یافته و مانعی بر تداوم واکنش محسوب می‌شوند. به تدریج با پیشرفت روند واکنش این پدیده به صورت یک عامل ممانعت کننده بر ادامه واکنش رفتار می‌کند.

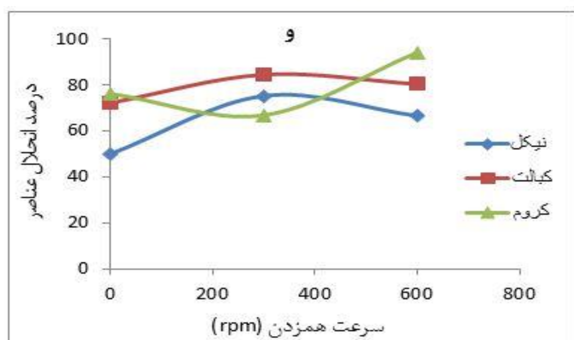












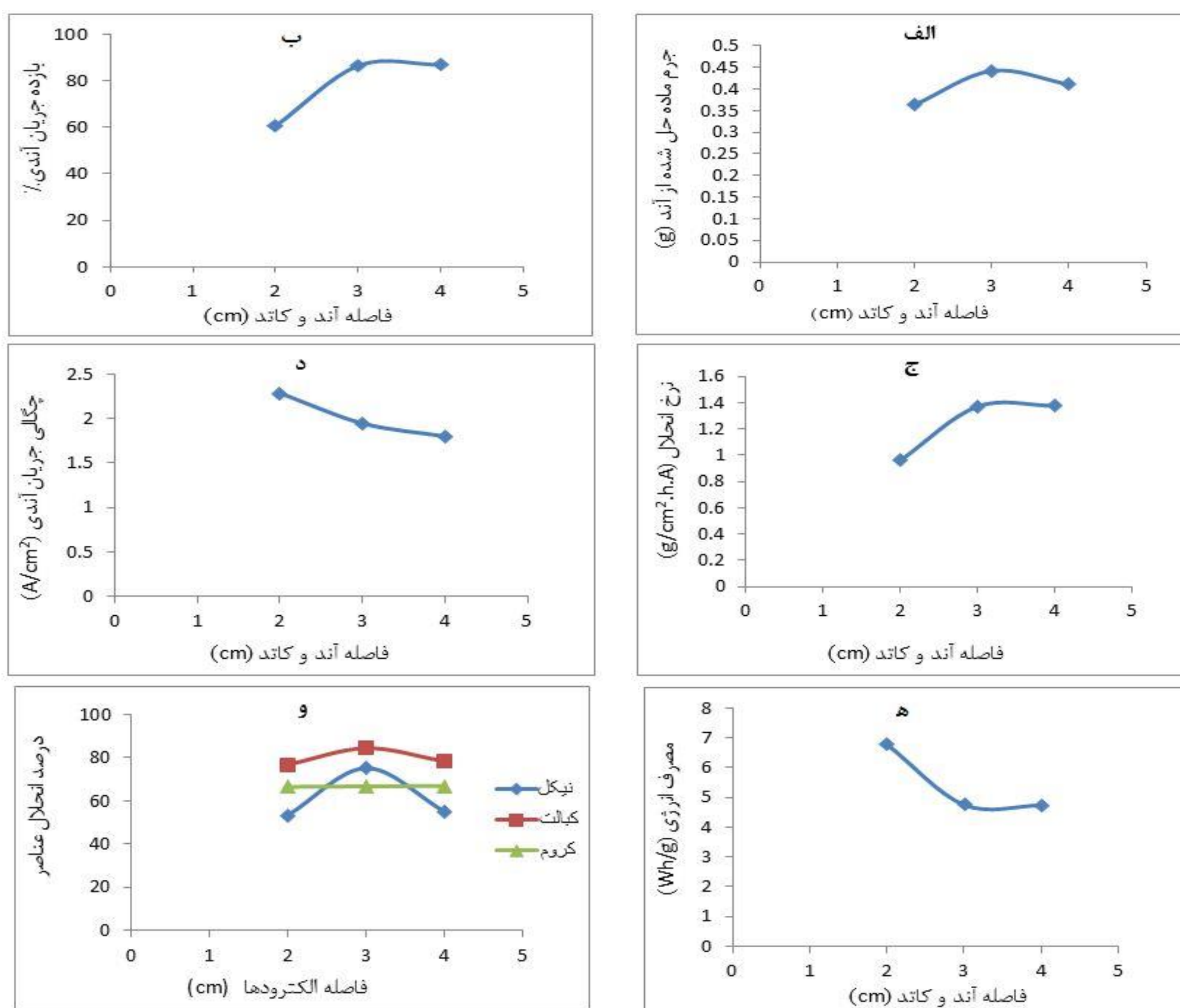
شکل ۵ (الف) تغییرات جرم ماده حل شده از آند و کاهش وزن آند، (ب) بازده جریان آندی، (ج) نرخ انحلال آند، (د) چگالی جریان آندی، (ه) مصرف انرژی و (و) درصد انحلال Ni، Co و Cr موجود در سوپرآلیاژ U-500، در سرعت‌های مختلف هم‌زدن الکترولیت در غلظت اسید سولفوریک g/L ۱۲۵، ولتاژ ٤V و فاصله آند تا کاتد ۳ سانتیمتر به مدت ۲۵ دقیقه در دمای اولیه محیط

نمودار (۵- ب) نشان می‌دهد که با افزایش سرعت هم‌زدن الکترولیت از صفر تا ۳۰۰ دور در دقیقه بازده جریان آندی افزایش و سپس با افزایش سرعت هم‌زدن تا ۶۰۰ دور در دقیقه کاهش یافته است. روند مشابهی برای نرخ انحلال و چگالی جریان آندی در نمودارهای (۵- ج) و (۵-د) مشاهده می‌شود که ناشی از کاهش جرم ماده حل شده از آند در سرعت هم‌زدن ۶۰۰ دور بر دقیقه می‌باشد. چنانکه از روند تغییرات جرم ماده حل شده و بازده جریان انتظار می‌رود، در نمودار (۵- ه) ملاحظه می‌شود که مصرف انرژی به ازای انحلال یک گرم سوپرآلیاژ در سرعت تلاطم الکترولیت ۳۰۰ دور بر دقیقه به کمترین مقدار خود رسیده و با افزایش سرعت تلاطم تا ۶۰۰ دور بر دقیقه افزایش یافته است. لذا سرعت هم‌زدن الکترولیت ۳۰۰ دور بر دقیقه منجر به بیشترین نرخ انحلال آندی سوپرآلیاژ U-500 می‌شود.

درصد انحلال عناصر در نمودار (۵- و) نشان می‌دهد که بیشترین درصد انحلال نیکل و کبالت در سرعت هم‌زدن الکترولیت ۳۰۰ دور در دقیقه است و با افزایش سرعت هم‌زدن تا ۶۰۰ دور در دقیقه درصد انحلال آنها با کاهش مواجه است که ناشی از کاهش ماده حل شده از آند در این سرعت تلاطم است.

تأثیر فاصله الکترودها بر انحلال آندی

برای بررسی فاصله الکترودها بر حل‌سازی آندی سوپرآلیاژ U-500، آزمایش‌هایی در غلظت اسید سولفوریک ۱۲۵ g/L، ولتاژ ٤V، سرعت تلاطم ۳۰۰ دور بر دقیقه و سه فاصله مختلف آند تا کاتد (۲، ۳ و ٤ سانتی‌متر) به مدت ۲۵ دقیقه در دمای اولیه محیط انجام شد. نتایج حاصل در شکل (٦) آورده شده‌اند.



شکل ٦ (الف) تغییرات جرم ماده حل شده از آند، (ب) بازده جریان آندی، (ج) نرخ انحلال آند، (د) چگالی جریان آندی، (ه) مصرف انرژی و (و) درصد انحلال Ni، Co و Cr موجود در سوپرآلیاژ U-500، بر حسب فاصله الکترودها از یکدیگر در غلظت اسید سولفوریک ۱۲۵ g/L، ولتاژ ٤V، سرعت تلاطم ۳۰۰ دور بر دقیقه به مدت ۲۵ دقیقه در دمای اولیه محیط

در نمودار (٦- الف) مقدار ماده حل شده از آند در فاصله آند تا کاتد ۳ سانتی‌متر نسبت به دو حالت دیگر بیشتر است. از نظر بازده جریان آندی و نرخ انحلال، در فاصله آند تا کاتد ۳ و ٤ سانتی‌متری تقریباً نتیجه یکسانی به دست آمده و نرخ انحلال و بازده جریان آندی برای آنها بیشتر از فاصله ۲ سانتی‌متری آند-کاتد است (نمودارهای ٦- ب و ج). طبق نمودار (٦- د) بیشترین چگالی جریان آندی مربوط به فاصله آند تا کاتد ۲ سانتی‌متر است. با توجه به ثابت بودن تقریبی مساحت سطح در معرض الکترولیت آندها در آزمایش‌های مختلف، افزایش چگالی جریان آندی در فاصله آند تا کاتد ۲ سانتی‌متری ناشی از افزایش جریان عبوری است. این افزایش جریان به دلیل کاهش مقاومت الکترولیت ناشی از کاهش فاصله الکترودها می‌باشد. زیرا طبق قانون اهم در ولتاژ ثابت، با کاهش مقاومت الکتریکی جریان افزایش می‌یابد. اما کم بودن مقدار ماده حل شده از آند و نرخ انحلال در فاصله ۲ سانتی‌متر با وجود عبور جریان بیشتر، می‌تواند به پایین بودن بازده جریان مربوط باشد. بازده جریان کم در فاصله اندک الکترودها می‌تواند به واکنش‌های جانبی و یا تجمع یون‌های فلزی در الکترولیت مجاور آند نسبت داده شود. چنانچه از تغییرات بازده جریان با فاصله الکترودها انتظار می‌رفت، مصرف انرژی به ازای انحلال یک گرم سوپرآلیاژ در فاصله آند تا کاتد ۳ و ٤ سانتی‌متر تقریباً یکسان و کمتر از مصرف انرژی در فاصله آند-کاتد ۲ سانتی‌متری است (نمودار ٦- ه). به لحاظ استفاده بهینه از فضای یک سلول الکترولیز، می‌توان نتیجه گرفت که فاصله آند تا کاتد ۳ سانتی‌متری برای انحلال آندی سوپرآلیاژ U-500 می‌تواند فاصله بهینه‌ای در نظر گرفته شود. طبق نمودار (٦- و) نیز ملاحظه می‌شود که بیشترین درصد انحلال نیکل و کبالت در فاصله آند تا کاتد ۳ سانتی‌متری و به ترتیب به میزان ۷۵/۱٪ و ۸٤/۳٪ به دست می‌آید و تغییرات آنها تقریباً مشابه تغییرات جرم ماده حل شده با فاصله الکترودهاست؛ اما درصد انحلال کروم مستقل از فاصله آند-کاتد بوده و و دارای مقدار ثابت حدود ٦٦٪ می‌باشد.

تعیین شرایط بهینه انحلال آندی سوپرآلیاژ U-500

با توجه به نتایج به دست آمده از آزمایش‌های انجام یافته و مباحث مطرح شده قبلی، شرایط مطلوب برای الکترولیچینگ سوپرآلیاژ پایه نیکلU-500 در الکترولیت اسید سولفوریک، غلظت اسید ۱۲۵ g/L، ولتاژ ٤V، سرعت هم زدن ۳۰۰ دور بر دقیقه و فاصله آند تا کاتد ۳ سانتی‌متر می‌باشد. نتایج حاصل از انحلال آندی در شرایط مذکور در جدول (٤) ارائه شده است.

همچنین محلول حاصل از انحلال آندی در شرایط بهینه به روش ICP آنالیز شد که نتایج در جدول (۵) آورده شده است.

جدول ٤ نتایج بهینه بدست آمده از انحلال آندی سوپرآلیاژ U-500

بازده جریان آندی (٪)	نرخ انحلال ($g/cm^2.h.A$)	چگالی جریان آندی (A/cm^2)	مصرف انرژی (Wh/g)
۹۰/۷٦	۱/۳۷	۱/۹٤	٤/۱۹

جدول ۵ غلظت عناصر موجود در محلول الکترولیت حاصل از انحلال آندی سوپرآلیاژ U-500 در شرایط بهینه (بر حسب g/L)

Cr	Bi	Al	Si	Ni	Mg	Co
۱/۳۲۸	۰/۰۰٤	۰/۰۸۹	۰/۰۰٦	۲/۷۲۰	۰/۰۱	۱/۲٤۲
Ti	Sb	Fe	B	Mo	Cu	Ca
۰/۰٤۲	۰/۰۰٦	۰/۰۲۳	۰/۰۰۱	۰/۲٤	۰/۰۰۱	۰/۰۰۳

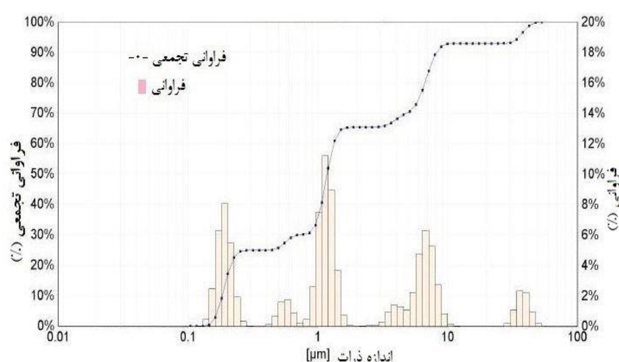
جدول ٦ توزیع عناصر موجود در سوپر آلیاژ U-500 بین الکترولیت حاصل و لجن آندی براساس موازنه جرم بر حسب درصد

عنصر	Ni	Co	Cr	Al	Mo	Fe	Ti
الکترولیت	٦٠/٣	٨٧/٤	٨٦/٣	٤٣/١	٨١/٣	٩٢/٧	١٧/٩٥
لجن آندی	٣١/٣٧	٩/٧١	٣/٠٥	٦٠/٩٤	٨/٨٠	٤/٠٣	٦٤/٠٩

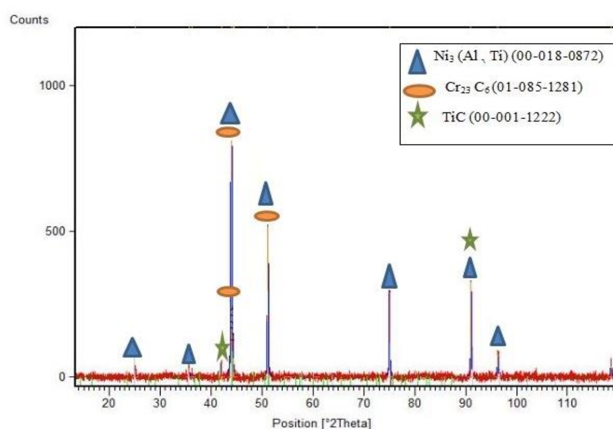
نحوه توزیع عناصر بین الکترولیت حاصل (پس از انجام عملیات انحلال آندی) و ذرات لجن آندی بر اساس موازنه جرم در جدول (٦) ارائه شده است. ملاحظه می‌شود که نیکل، کبالت، کروم، مولیبدن و آهن عمدتاً وارد الکترولیت شده و آلومینیم و تیتانیم غالباً در لجن آندی ظاهر شده‌اند که ناشی از توزیع متفاوت عناصر در فازهای مختلف سوپرآلیاژ و رفتار انحلال و مقاومت به خوردگی متفاوت این فازها در عملیات انحلال آندی سوپر آلیاژ U-500 می‌باشد.

مشخصه‌یابی ذرات لجن آندی

اندازه ذرات جامد حل نشده تجمیعی از آزمایش‌های اصلی انحلال آندی با دستگاه آنالیز ذرات لیزری تعیین شد و نتیجه آن در شکل (٧) گزارش شده است. ملاحظه می‌شود حدود ٩٠ درصد ذرات زیر ١٠ میکرومتر و حدود ٥٠ درصد ذرات زیر ١ میکرومتر هستند و به همین دلیل امکان جداسازی ذرات با استفاده از کاغذ صافی وجود نداشت و از روش ته‌نشینی به این منظور بهره گرفته شد. ترکیب شیمیایی ذرات جامد حل نشده نیز بر اساس نتایج آنالیز محلول حاصل از انحلال ذرات لجن آندی در محلول اسید سولفوریک به روش ICP و جرم ذرات لجن آندی محاسبه شد که در جدول (٧) گزارش شده است. این ترکیب شیمیایی با ترکیب رسوبات γ' و کاربیدهای اولیه و ثانویه موجود در ریزساختار سوپرآلیاژ U-500 که در مرجع [13] ذکر شده است، تطابق خوبی دارد و تأیید می‌کند که ذرات حل نشده شامل رسوبات γ' و کاربیدها هستند. تحلیل الگوی پراش اشعه ایکس این ذرات (شکل ٨) نیز بیانگر حضور فاز غالب رسوبات γ' ($Ni_3(Al,Ti)$) و به صورت جزئی ترکیبات کاربیدی مثل کاربید کروم ($Cr_{23}C_6$) و کاربید تیتانیم (TiC) می‌باشد.



شکل ٧ نمودار توزیع اندازه ذرات لجن آندی حاصل از انحلال آندی سوپرآلیاژ U-500



شکل ٨ الگوی پراش اشعه ایکس به‌دست آمده از ذرات لجن آندی سوپرآلیاژ U-500

جدول ٧ ترکیب شیمیایی ذرات موجود در لجن آندی حاصل بر حسب درصد وزنی

Co	Mg	Ni	Cr	Al	Ca	Mo	Sn	Fe	Na	Ti
٥/١٥	٠/٠٧٤	٥٢/٩٣	١/٧٥	٤/٧١	٠/١١	٠/٩٧	٠/٠٤	٠/٠٤	٠/٠٤	٥/٦٠

نتیجه‌گیری

با بررسی رفتار انحلال آندی سوپرآلیاژ مستعمل U-500 در الکترولیت اسید سولفوریک و تأثیر پارامترهای مختلف عملیات روی بازیابی عناصر نیکل، کبالت و کروم از این سوپرآلیاژ، مهمترین نتایج به دست آمده عبارتند از:

۱. منحنی پلاریزاسیون سوپرآلیاژ نشان می‌دهد که با افزایش ولتاژ به بالاتر از ۱۴۰۰ میلی‌ولت نسبت به الکترود استاندارد هیدروژن می‌توان از دو منطقه رویینگی ناشی از تشکیل اکسید آلومینیوم و اکسید کروم عبور کرد و حل‌سازی آندی را انجام داد.

۲. با بالا رفتن غلظت اسید سولفوریک در الکترولیت، مقدار ماده حل شده از آند و نیز بازده جریان آندی افزایش یافته و در غلظت ۱۵۰ گرم بر لیتر به ۹۶/۲ درصد می‌رسد. بیشترین نرخ انحلال و چگالی جریان آندی در غلظت اسید سولفوریک ۱۲۵ گرم بر لیتر به دست می‌آید. با توجه به افزایش جزئی درصد انحلال کبالت و کروم و کاهش جزئی درصد انحلال نیکل با افزایش غلظت از ۱۲۵ به ۱۵۰ گرم بر لیتر و عدم امکان انحلال انتخابی قابل قبول در غلظت‌های مطالعه شده، الکترولیچینگ در غلظت ۱۲۵ گرم بر لیتر اسید سولفوریک بهترین نتیجه از نظر انحلال همزمان سه عنصر (نیکل ۷۵/۱٪، کبالت ۸۴/۳٪ و کروم ۶۶/۷٪) را نشان می‌دهد.

۳. اثر ولتاژ فرایند در مقایسه با سایر عوامل مؤثر بر انحلال آندی بسیار قابل توجه‌تر است، به طوری که نرخ انحلال با افزایش ولتاژ از ۳ به ٤ ولت به طور قابل ملاحظه‌ای افزایش می‌یابد. در حالی که تغییرات میزان انحلال سوپرآلیاژ با عوامل مطالعه شده دیگر کمتر است.

٤. اعمال تلاطم در الکترولیت به میزان ۳۰۰ دور بر دقیقه نسبت به حالت بدون تلاطم منجر به انحلال بیشتر سوپرآلیاژ می‌شود ولی افزایش سرعت هم زدن به ٦۰۰ دور بر دقیقه تأثیر مثبتی بر انحلال آند ندارد.

۵. مقدار ماده حل شده از آند در فاصله آند تا کاتد ۳ سانتی‌متر نسبت به دو حالت دیگر (فاصله ۲ و ٤ سانتی‌متری الکترودها) بیشتر است.

٦. با توجه به نتایج به دست آمده شرایط مطلوب برای الکترولیچینگ سوپرآلیاژ پایه نیکل U-500 در الکترولیت اسید سولفوریک، غلظت اسید ۱۲۵ g/L، ولتاژ ٤V، سرعت تلاطم ۳۰۰ دور بر دقیقه، فاصله آند تا کاتد ۳ سانتی‌متر تعیین می‌شود.

۷. آنالیز شیمیایی محلول حاصل از الکترولیچینگ و ذرات لجن آندی نشان می‌دهد که نیکل، کبالت، کروم، مولیبدن و آهن عمدتاً وارد الکترولیت شده و آلومینیم و تیتانیم غالباً در لجن آندی ظاهر می‌شود. الگوی پراش اشعه ایکس این ذرات نیز حضور فاز غالب رسوبات γ' ($Ni_3(Al,Ti)$) و به صورت جزئی ترکیبات کاربیدی مثل کاربید کروم ($Cr_{23}C_6$) و کاربید تیتانیم (TiC) را در ذرات جامد حل نشده تأیید می‌کند.

تشکر و قدردانی

این مقاله از پایان‌نامه دوره کارشناسی ارشد مصوب و دفاع شده در دانشگاه صنعتی سهند استخراج شده است. نویسندگان بر خود لازم می‌دانند از حمایت مالی معاونت پژوهش و فناوری دانشگاه در انجام این تحقیق تشکر و قدردانی کنند.

مراجع

1. Asgari, S., "A comprehensive study on the superalloys production in the country", Iranian Mines & Mining Industries Development & Renovation Organization (IMIDRO), Research Report No. 7004, Tehran, Iran, (2015). In Persian
2. Hall, J. D., "Method of preparation of metal salts", U.S. Patent No. 2716588, (1955).
3. Brooks, P. T., Potter, G. M. and Martin, D. A., "Processing of superalloy scrap", *JOM*, Vol. 22, No. 11, pp. 25-29, (1970).
4. Redden, L. D., Groves, R. D. and Seidel, C. C., "Hydrometallurgical recovery of critical metals from hard face

alloy grinding wastes: A laboratory study", US Bureau of Mines, Report of Investigations 9210, Salt Lake City, Utah, (1988).

5. Shen, Y. F., Xue, W. Y. and Niu, W. Y., "Recovery of Co (II) and Ni (II) from hydrochloric acid solution of alloy scrap", *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, Vol. 18, No. 5, pp. 1262-1268, (2008).
6. Naghashian, S. and Halali, M., "Investigation on effecting parameters on the electrochemical dissolution of Inconel 617 superallloy for Ni recovery", *Proceedings of the 8th Students Congress of Materials Engineering & Metallurgy of Iran*, Amir Kabir University of Technology, Tehran, Iran, (2008). (In Persian)
7. Naghashian, S. and Halali, M., "Nickel recovery from Inconel alloy 617 scrap via anodic dissolution", *Proceedings of the 2nd joint conference of Iranian Metallurgical Engineers Society and Iranian Foundrymen's Society*, Karaj, Iran, (2008). (In Persian)
8. Ghandchi, A., "Study on the effect of various factors on the recovery of cobalt from FSX-414 superalloys with reverse pulse method", M.Sc. Thesis, Amir Kabir University of Technology, Tehran, Iran, (2007). (In Persian)
9. Palant, A. A., Levchuk, O. M., Bryukvin, V. A., Levin, A. M. and Paretskii, V. M., "Complex electrochemical processing of the metallic wastes from a rhenium - containing nickel superalloy in sulfuric acid electrolytes", *Russian Metallurgy*, Vol. 2011, No. 4, pp. 589-593, (2011).
10. Palant, A. A., Levin, A. M., Levchuk, O. M. and Bryukvin, V. A., "Electrochemical processing of the metallic wastes of Zh-32 nickel superalloys", *Russian Metallurgy,* Vol. 2013, No. 7, pp. 497-500, (2013).
11. Jackson, E., "Hydrometallurgical Extraction and Reclamation", Ellis Horwood Limited, Chichester, (1986).
12. Sharan, R. and Narain, S., "An Introduction to Electrometallurgy", Standard Publishers Distributors, NewDelhi, (1991).
13. Sims, C. T., Stoloff, N. S. and Hagel, W. C., "Superalloy II", John Wiley & Sons, USA, pp. 97-134, (1987).